

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-283212

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 21/316	C			
23/29				
23/31				
		8617-4M	H01L 23/30	D
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全6頁)				

(21) 出願番号	特願平7-78745	(71) 出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)4月4日	(72) 発明者	ロバート チャールズ カミレッティ アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, ウッドベリー コート 5710
(31) 優先権主張番号	2 2 5 6 8 8	(72) 発明者	フレドリック チャールズ ダール アメリカ合衆国, ミシガン, メリル, サウス バードル ロード 4211
(32) 優先日	1994年4月11日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Si-O含有皮膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 エレクトロニクス基体上に、改善された化学的、電氣的及び機械的性質を持つ Si-O含有皮膜を形成する。

【構成】 エレクトロニクス基体上に Si-O含有皮膜を形成する方法。この方法は、ハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂を、順に湿潤アンモニア、乾燥アンモニア及び酸素の下で加熱する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(a)～(d)を含むエレクトロニクス基体上にSi-O含有皮膜を形成する方法：

(a) エレクトロニクス基体上にハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂を含む皮膜を被覆し；

(b) アンモニア及び水蒸気を含む雰囲気中で、被覆された基体を75～400℃の温度で少なくとも15分間加熱し；

(c) ステップ(b)で得られた被覆された基体を実質的に無水のアンモニアを含む雰囲気中で75～400℃の温度で少なくとも15分間加熱し；そして

(d) ステップ(c)で得られた被覆された基体を、少なくとも15分間、前記皮膜をアニールするに十分な時間、酸素含有気体中で、少なくとも150℃の温度で加熱すること。

【請求項2】 溶媒及び前記ハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂を含む溶液を前記基体に塗り、次いでこの溶媒を蒸発することを含む方法により、前記ハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂を前記基体に被覆する請求項1の方法。

【請求項3】 前記ハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂を含む皮膜が変性用セラミック酸化物前駆体を含み、この前駆体はチタン、ジルコニウム、アルミニウム、タンタル、バナジウム、ニオブ、ホウ素及び燐から選ばれる元素を含み、この化合物はアルコキシ基及びアシロキシ基から選ばれる少なくとも1つの加水分解性置換基を含み、この化合物は前記皮膜が変性用セラミック酸化物を0.1～30wt%含むような量存在する、請求項1又は2の方法。

【請求項4】 前記ハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂を含む皮膜が白金、ロジウム又は銅触媒をハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂の重量を基準として5～500ppmさらに含む、請求項1、2又は3の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、Si-O含有セラミック皮膜の形成方法に関する。この方法は、ハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂の低温加工によりえられる皮膜を酸素含有アニール用雰囲気中に曝すことを含む。えられた皮膜は望ましい電氣的、化学的及び機械的性質を有する。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロニクス装置にハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂(H-樹脂)から誘導されるシリカ含有セラミック皮膜を使用することはこの技術分野で公知である。例えば、米国特許No. 4756977はエレクトロニクス装置上に皮膜を形成する方法を記載しており、この方法は、H-樹脂を溶媒中に溶解し、この溶液を基体に塗布し、前記溶媒を蒸発し、前記被覆された基体を空気のような酸素含有雰囲気下に150～10

00℃で加熱することを含む。しかしながら、この特許は本願特許請求の範囲に記載しているような転化とアニールのプロセスを述べていない。

【0003】 当技術分野では、無水の(「乾燥」)アンモニア又はアンモニア及び水蒸気の雰囲気下でH-樹脂をSi-O含有セラミックに変えうることも公知である(米国特許No. 4847162及び5262201)。これらの特許も本願発明のアニールプロセスを記載していない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は改善された電氣的性質を有する皮膜を形成する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】 湿潤/乾燥アンモニア中でH-樹脂を転化して得られるSi-O含有皮膜を酸素含有雰囲気中でアニールすると、皮膜の性質が改善されることを、本発明者等は見いだした。

【0006】 本発明は、エレクトロニクス基体上にSi-O含有皮膜を形成する方法を提供する。それは第1にH-樹脂をエレクトロニクス基体上にH-樹脂を含む皮膜を塗ることを含む。次いで、この被覆されたエレクトロニクス基体をアンモニア及び水蒸気を含む雰囲気中で加熱し、最後にH-樹脂をSi-O含有セラミック皮膜に転化するに十分な温度で実質的に無水のアンモニアを含む雰囲気中で加熱する。このSi-O含有セラミック皮膜を、後に、この皮膜をアニールするに十分な時間及び温度で酸素含有雰囲気中に暴露する。

【0007】 本発明は、ここに記載し特許請求したH-樹脂の転化及びアニールプロセスが生成物皮膜の性質を改善するという意外な発見に基づいている。例えば、本発明の転化とアニール過程は、この皮膜の誘電率を低くし、この皮膜の誘電率をより固定したものとし、誘電損失又は体積抵抗率を改善する。H-樹脂のこれら与えられた条件のいずれの下において転化及び/又は加熱しても本発明の結果を再現することはできなかったのも、これらの効果は特に予想外である。

【0008】 これらの効果の故に、本発明の皮膜はエレクトロニクス基体に特に価値のあるものである。そのような皮膜は、保護皮膜、中間誘電層、トランジスタ様装置を製造するためのドーパされた誘電層、コンデンサー及びコンデンサー様装置を製造するためのケイ素を含有するピグメントで充填したバインダー系、多層装置、3-D装置、絶縁体上のケイ素装置、超伝導体用皮膜、超格子素子、等に使用できる。

【0009】 ここで用いられている、用語「セラミック」は、H-樹脂を加熱した後えられる硬くて、Si-O含有皮膜のことをいう。これらの皮膜はシリカ(SiO₂)物質及び残留する炭素、シラノール(Si-OH)及び/又は水素が完全には無くなっていないシリカ

様物質（例えば、 SiO_2 、 Si 、 O_2 、等）の両方を含む。これら皮膜はまた、ホウ素又は燐でドーブされていてもよい。「アニール」なる用語はこの明細書の特許請求の範囲に記載した酸素中での熱処理のことをいう。用語「エレクトロニクス基体」は、シリコンベースの装置、ガリウム砒素ベースの装置、焦点面アレー（focal plane arrays）、光電子装置（optoelectronic device）、光起電力セル及び光学装置（optical devices）を含む。

【0010】本発明によれば、H-樹脂を含む皮膜は最初にエレクトロニクス基体に塗る。本発明方法において用いるH-樹脂は式 $\text{HSi}(\text{OH})_x(\text{OR})_y\text{O}_z$ （ここに、各Rは独立に、酸素原子を介してケイ素に結合すれば、加水分解性の置換基を形成する有機基又は置換された有機基であり、 $x=0\sim 2$ 、 $y=0\sim 2$ 、 $z=1\sim 3$ 、 $x+y+z=3$ である）で示されるヒドリドシラン樹脂を含む。Rの例としては、アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル及びブチル；アリール、例えばフェニル並びにアルケニル、例えばアリル及びビニルを含む。これらの樹脂は完全に縮合されるか（ $\text{HSiO}_{1.5}$ ）。又はそれらは部分的に加水分解され（即ち、いくらかの $\text{Si}-\text{OH}$ を含む）、及び／又は部分的に縮合される（即ち、いくらかの $\text{Si}-\text{OH}$ を含む）。この構造で示されることはないが、これらの樹脂は、それらの形成又は取扱いに含まれるファクターの故に、少数の（例えば、10%未満）ケイ素に結合した0もしくは2個の水素原子を有するケイ素原子、又は少数の $\text{Si}-\text{C}$ 結合を含んでいてもよい。更に、この樹脂は所望によりホウ素又は燐でドーブされていてもよい。

【0011】上記H-樹脂及びその製造方法は当技術分野で公知である。例えば、米国特許No. 3615272は、殆ど完全に縮合したH-樹脂（これは100～300ppmまでのシラノールを含んでいてもよい）を製造する方法を開示している。この方法は、ベンゼンスルホン酸水和物加水分解媒体中でトリクロロシランを加水分解し、次いで得られた樹脂を水または硫酸水溶液で水洗するものである。同様に、米国特許No. 5010159は、アリールスルホン酸水和物中でヒドリドシランを加水分解して樹脂を形成し、次いでこれを中和剤と接触させることを含む代替方法を示している。

【0012】他のヒドリドシラン樹脂、例えば米国特許No. 4999397又はJP-A59-178749、同60-86017及び同63-107122並びに他の均等なヒドリドシランはここで機能するであろう。

【0013】好ましい態様において、上記H-樹脂の特別の分子量画分も本発明方法において用いるであろう。そのような画分及びそれらの製造方法は米国特許No. 5063267に記載されている。好ましい画分は少なくとも75%の、数平均分子量1200超のポリマー

種を有する材料を含み、より好ましい画分は少なくとも75%の、数平均分子量1200～100,000のポリマー種を有する材料を含む。

【0014】前記H-樹脂被覆材は他のセラミック酸化物前駆体を含んでいてもよい。そのようなセラミック酸化物前駆体は、種々の金属、例えばアルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ及び／又はバナジウムの化合物、並びに種々の非金属化合物、例えばホウ素又は燐の化合物であって、溶剤に溶解し、加水分解され、続いて比較的低い温度で比較的速い反応速度で熱分解され、セラミック酸化物皮膜を形成するものを含む。

【0015】上記セラミック酸化物前駆体化合物は、前記金属の原子価に依存して、一般に金属又は非金属に結合した1又はそれ以上の加水分解性基を有する。これらの化合物中に含まれる加水分解性の基の数は、その化合物が溶剤に溶解性である限り、重要ではない。同様に、正確な加水分解性置換基の選択は重要でない。理由は、それら置換基は系から加水分解又は熱分解により除去されるからである。代表的な加水分解性基は、アルコキシ、例えばメトキシ、プロポキシ、ブトキシ及びヘキソキシ；アシロキシ、例えばアセトキシ；又は酸素を介して前記金属もしくは非金属に結合した他の有機基、例えばアセチルアセトネートを含む。特別の化合物は、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、チタニウムジブトキシジアセチルアセトネート、テトライソブトキシチタン、 $\text{B}_3(\text{OCH}_3)_3$ 、 O_3 、及び $\text{P}_3(\text{OCH}_3)_3$ 、 O を含む。

【0016】H-樹脂を上述のセラミック酸化物前駆体と組み合わせるときは、それは最終セラミック皮膜が70～99.9wt%の SiO_2 を含むような量で一般に用いられる。

【0017】前記H-樹脂含有材料は、シリカへの転化の速度と程度を増すために、白金触媒、ロジウム触媒又は銅触媒を含んでいてもよい。一般に、可溶化できるどんな白金、ロジウム又は銅の化合物又は錯体をも用いる。例えば、白金アセチルアセトネート、Dow Corning Corporation, Midland, Michiganから入手できるロジウム触媒 $\text{RhCl}_3 \cdot [\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、又はナフテン酸第1銅は全て本発明において機能する。これらの触媒は一般に、H-樹脂の重量を基準にして5～1000ppmの白金、ロジウム又は銅の金属となるように添加する。

【0018】H-樹脂を望みの基体へ塗るときは、どんな実地的な手段であってもよいが、好ましいアプローチは適当な溶剤中に溶解したH-樹脂を含む溶液を用いる。もしこのアプローチを用いるとすれば、この溶液は、溶剤又は溶剤混合物中にH-樹脂を単に溶解し又は懸濁することによって、一般に形成される。この溶解を助けるために、種々の促進手段、例えば攪拌及び／又は

加熱を用いることができる。用いる溶剤は、上記物質を低固形分となるように溶解するに十分な量の、アルコール、例えばエチルアルコールもしくはイソプロピルアルコール、芳香族炭化水素、例えばベンゼンもしくはトルエン、脂肪族炭化水素、例えばn-ヘプタンもしくはドデカン、ケトン、鎖状もしくは環状のポリシロキサン、エステル、又はエーテルを含む。例えば、十分な溶剤は0.1~50wt%の溶液を形成するように含まれる。

【0019】次いで、前記H-樹脂溶液は基体に塗られる。スピン、スプレー、浸漬又は流し塗りは全てここで機能するであろう。塗った後、前記溶剤を単純な空気乾燥、周囲雰囲気への暴露及び真空又は温和な加熱をかけることによって蒸発させる。

【0020】上記記載の方法は、第1に溶液のアプローチを用いることに焦点を当てたが、当業者は、塗布の他の均等手段（例えば、溶融被覆）も許容できるであろうことを理解するであろう。

【0021】次いで、被覆したエレクトロニクス基体を、H-樹脂をSi-O含有セラミック皮膜に転化するに十分な温度に加熱する。第1のステップにおいて、H-樹脂をアンモニア及び水蒸気の両方を含む雰囲気

（「湿潤アンモニア」）の下で加熱する。このプロセスは、米国特許No. 5262201に十分に記載されている。一般に、それは水蒸気及びアンモニアの両方を含む雰囲気中で、被覆された基体を75~400℃の範囲の温度に加熱することを含む。そのような雰囲気はアンモニアを水に通して泡立てることによって、水蒸気及びアンモニアの両方を雰囲気中に導入することによって、又は水酸化アンモニウムを加熱することによって作りだすことができる。好ましい温度は150~300℃の範囲である。一般的に、アンモニア/水蒸気雰囲気下での加熱時間は、少なくとも15分であるが、30分~6時間の範囲が好ましい。この過程の間に、H-樹脂は加水分解され、部分的に硬化される。

【0022】本発明の第2ステップにおいて、H-樹脂を実質的に無水のアンモニア（「乾燥アンモニア」）を含む雰囲気の下で加熱する。ここで用いている「実質的に無水のアンモニア」は好ましくは100%（容量%）のアンモニアを含む雰囲気をいうが、それは少量（例えば、<1%）の他の不純物の存在を許容する。そのような方法は米国特許No. 4847162に記載されている。このプロセスは、実質的に無水のアンモニアを含む雰囲気下で75~400℃の範囲の温度に、被覆された基体を加熱することを単に含むだけである。一般に、実質的に無水のアンモニアの下における加熱時間は、少なくとも15分であり、30分~6時間の範囲の時間が好ましい。このステップの間に、この皮膜のシラノール含量が減り、Si-O含有セラミック皮膜が得られる。

【0023】一般に、上記の加熱ステップは、被覆され

た基体を加熱装置中に置き、加熱を開始し、湿潤アンモニア雰囲気はこの加熱装置中に導入し、この湿潤アンモニアを停止し、次いで乾燥アンモニア雰囲気をこの加熱装置中に導入することによって行われる。

【0024】次いで、得られたSi-O含有セラミック皮膜を酸素含有雰囲気下に、この皮膜をアニールするに十分な時間及び温度で加熱する。理論に拘束されることを望む訳ではないが、本発明者等は、酸素アニールは水及びシラノール（Si-OH）を皮膜から取り除き、これによってその電気的性質を改善するものと仮定している。そうだとすると、アニールの温度/時間は、水及び/又はシラノールを完全に除くものであるべきである。

【0025】前記酸素アニールは、Si-O含有セラミック皮膜の形成の直後に行いうるし、又はこれに代えて、アニールはその後のいずれの時間にも行いうる。一般的に、このアニールは酸素含有雰囲気をアニールに用いるための加熱室又は炉中に導入することによって達成される。

【0026】ここで用いられる酸素はどんな実用的な濃度であってもよい。例えば、0.01~100容量%の濃度を用いうる。好ましい濃度は1~30容量%である。例えば、空気中での加熱はここで用いうる1つの有効な方法である。

【0027】酸素の希釈ガスは同様に重要でない。不活性ガス、例えば窒素、アルゴンもしくはヘリウム、又は反応性ガス、例えば空気は全て用いうる。

【0028】酸素アニールの間に用いられる温度も、広い範囲で変化しうる。150~600℃の温度はすべてここでは機能する。好ましい温度は一般に300~500℃の範囲にあり、400℃が最も好ましい。

【0029】酸素アニールに用いる時間も、広い範囲で変わりうる。一般的に、15分を超えるアニール時間は機能し望むだけ長い間（例えば数日）続けることができる。好ましいアニール時間は1~72時間である。

【0030】上述の加熱ステップのそれぞれの間、殆どどんな加熱装置も用いうる。例えば、熱対流炉、急速熱加工（rapid thermal processing）、ホットプレート、輻射エネルギー又はマイクロ波エネルギーを用いることができる。加熱速度も重要でないが、できるだけ速く加熱するのが実用的であり好ましい。最後に、上述の加熱及びアニールは、大気圧以下から大気圧以上にわたるどんな望みの圧力の下でも行いうる。

【0031】本発明者等が得た皮膜は、他の方法によって形成された皮膜に比べて、望ましい電気的特性を持っている。例えば、本発明皮膜の誘電定数（DK）は、1MHzにて2.5未満に低くすることができる。加えて、このDKは100Hz~1MHzの範囲の全体にわたって、比較的安定である。同様に、本発明皮膜の誘電損失は70%改善され、体積抵抗率は7桁の大きさで改

善される。そのようなものとして、本発明皮膜はエレクトロニクス装置に有用であり、また、それらの性質は予想外であることは明らかである。

【0032】

【実施例】以下に、当業者が本発明をより容易に理解できるようにするために、例を挙げるが、これらは本発明を制限するものではない。

【0033】(例1) H-樹脂(米国特許No. 3615272の方法で製造したもの)を表1に示す濃度に、表1に示す溶媒で希釈した。6枚の、直径100mmのシリコンウェーハを3000RPMで回転させつつ20秒間これらの溶液で被覆した。

【0034】H-樹脂で被覆したウェーハの2枚を本発明方法により以下のようにして転化しアニールした

(例2及び4)：2枚のウェーハを管状炉中で、アンモニア及び水を含む雰囲気(炉中に注入された水蒸気及びアンモニア)の下で、250℃で2.5時間、次いで無水アンモニア雰囲気(アンモニアのみを炉中に注入)中で、250℃で1時間、加熱した。得られたセラミックSi-O含有皮膜を室温に冷却した。次いで、この皮膜を400℃で72時間空气中で加熱した。得られた皮膜の電気特性を表1に示す。

【0035】H-樹脂で被覆したウェーハの2枚を、

湿潤アンモニア及び乾燥アンモニアの下で(アニールなし) Si-O含有セラミックに、以下のようにして転化した(例1及び3)：2枚のウェーハを管状炉中で、アンモニア及び水を含む雰囲気(炉中に注入された水蒸気及びアンモニア)の下で、250℃で2.5時間、次いで無水アンモニア雰囲気(アンモニアのみを炉中に注入)中で、250℃で1時間、加熱した。得られたセラミックSi-O含有皮膜を室温に冷却した。得られた皮膜の電気特性を表1に示す。

【0036】H-樹脂で被覆したウェーハの2枚を空气中、400℃で硬化し、Si-O含有セラミックに、以下のようにして転化した(湿潤アンモニア及び乾燥アンモニアなし)(例5及び6)：2枚のウェーハを管状炉中、空气中で、400℃で72時間加熱した。得られたセラミックSi-O含有皮膜を室温に冷却した。得られた皮膜の電気特性を表1に示す。

【0037】この表から明らかなように、低温度湿潤アンモニア及び乾燥アンモニアによる転化に引き続いて空気アニールを行うという組み合わせを用いると、電気的特性に劇的な効果を与える。

【0038】

【表1】

例 No.	濃度 (溶剤)	皮膜の特性				体積抵抗率 (Ω -cm)
		誘電定数	(DK)	誘電損失		
1	18% (CDMS*)	100 Hz	— 5.66	100 Hz	— 0.085	4.53×10^7
		1 KHz	— 4.28	1 KHz	— 0.097	
		10 KHz	— 3.71	10 KHz	— 0.074	
		100 KHz	— 3.13	100 KHz	— 0.149	
		1 MHz	— 2.56	1 MHz	— 0.227	
2	18% (CDMS*)	100 Hz	— 3.38	100 Hz	— 0.024	4.27×10^{15}
		1 KHz	— 3.21	1 KHz	— 0.024	
		10 KHz	— 2.97	10 KHz	— 0.038	
		100 KHz	— 2.68	100 KHz	— 0.053	
		1 MHz	— 2.42	1 MHz	— 0.061	
3	25% (MIBK*)	100 Hz	— 6.04	100 Hz	— 0.212	7.85×10^7
		1 KHz	— 4.67	1 KHz	— 0.133	
		10 KHz	— 3.97	10 KHz	— 0.070	
		100 KHz	— 3.57	100 KHz	— 0.010	
		1 MHz	— 2.84	1 MHz	— 0.149	
4	25% (MIBK*)	100 Hz	— 3.98	100 Hz	— 0.006	7.83×10^{15}
		1 KHz	— 3.85	1 KHz	— 0.006	
		10 KHz	— 3.96	10 KHz	— 0.007	
		100 KHz	— 3.88	100 KHz	— 0.028	
		1 MHz	— 3.71	1 MHz	— 0.035	
5	22% (MIBK*)	100 Hz	— 4.29	100 Hz	— 0.001	2.9×10^{15}
		1 KHz	— 4.28	1 KHz	— 0.001	
		10 KHz	— 4.27	10 KHz	— 0.003	
		100 KHz	— 4.26	100 KHz	— 0.004	
		1 MHz	— 4.24	1 MHz	— 0.004	
6	18% (CDMS*)	100 Hz	— 5.14	100 Hz	— 0.01	2.3×10^{15}
		1 KHz	— 5.09	1 KHz	— 0.005	
		10 KHz	— 5.08	10 KHz	— 0.005	
		100 KHz	— 5.01	100 KHz	— 0.008	
		1 MHz	— 4.92	1 MHz	— 0.023	

* CDMS=環状ジメチルポリシロキサン

MIBK=メチルイソブチルケトン

フロントページの続き

(72)発明者 ダイアナ カイ ダン
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, イーストローン ドライブ 502

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.